第30卷 第9期 材 料 研 究 学 报 Vol. 30 No. 9
2016年9月 CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH September 2016

磁性 Fe_3O_4/P(St-*co*-MMA)微纳米复合物的制备和性能*

雷文娟 马应霞 喇培清 刘二燕 李向前 张文娟

(兰州理工大学 有色金属先进加工与再利用省部共建国家重点实验室 兰州 730050)

摘 要 以单分散的苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物(P(St-*co*-MMA))微球为载体, $FeCl_3$•$6H_2O$ 和 $FeSO_4$•$7H_2O$ 为前驱体, 用反相共沉淀法制备了 Fe_3O_4/P(St-*co*-MMA)微纳米原位复合物。使用扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、傅里叶红外光谱仪(FTIR)、X射线衍射仪(XRD)、振动样品磁强计(VSM)以及氮吸附/脱附等温线等手段对 Fe_3O_4/P(St-*co*-MMA) 的形貌、结构、磁性能、孔径、孔体积和比表面积进行了表征。结果表明, 纳米级 Fe_3O_4 已经成功地负载在微米级 P(St-*co*-MMA) 的表面。在制备的 Fe_3O_4/P(St-*co*-MMA) 微纳米复合物中有介孔, 其平均孔径、孔体积和比表面积分别为15.41 nm、0.15953 cm^3/g 和32.82 m^2/g。Fe_3O_4/P(St-*co*-MMA) 微纳米复合物具有超顺磁性和较好的磁响应性, 能满足固液相磁分离的要求。

关键词 磁性材料, Fe_3O_4/P(St-co-MMA), 反相共沉淀法, 超顺磁性, 微纳米复合物

分类号 TB383 文章编号 1005-3093(2016)09-0711-06

Preparation and Property of Fe_3O_4/P(St-*co*-MMA) Micro-nano Composites

LEI Wenjuan MA Yingxia** LA Peiqing LIU Eryan LI Xiangqian ZHANG Wenjuan

(State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

*Supported by National Natural Science Foundation of China No.51403091, Natural Science Foundation of Gansu Province No. 1310RJZA081, and Processing and Recycling of Non-ferrous Metals of China No. SKL1315.

Manuscript received December 5, 2015; in revised form March 24, 2016.

**To whom correspondence should be addressed, Tel: 15193189130, E-mail: mayx2011818@163.com

ABSTRACT Micro-nano composites of Fe_3O_4/P(St-*co*-MMA) were in-situ synthesized by inverse coprecipitation method using microspheres of monodispersed styrene-methyl methacrylate copolymer P(St-*co*-MMA) as carrier, $FeCl_3$•$6H_2O$ and $FeSO_4$•$7H_2O$ as precursor. The microstructure, crystallographic structure, magnetic property, average pore size, volume of pores and BET specific surface area of Fe_3O_4/P(St-*co*-MMA) were characterized by scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, X-ray diffraction (XRD) spectroscopy, viberating sample magnetometer (VSM) and nitrogen adsorption/desorption isotherms. The results show that nano paricles of Fe_3O_4 were successfully deposited on the suface of micro-sized P(St-*co*-MMA). The mesoporous in Fe_3O_4/P(St-*co*-MMA) micro-nano composites were confirmed. The average pore size, the volume of pores, and the BET specific surface area of Fe_3O_4/P(St-*co*-MMA) were 15.41 nm, 0.15953 cm^3/g and 32.82 m^2/g, respectively. The micro-nano composites Fe_3O_4/P(St-*co*-MMA) have magnetic property in superparamagnetism and good magnetic response, so Fe_3O_4/P(St-*co*-MMA) can meet the requirement for fast solid-liquid separation from liquid suspension with an applied external magnetic field.

KEY WORDS magnetic materials, Fe_3O_4/P(St-co-MMA), an inverse coprecipitation method, superparamagnetism, micro-nano composites

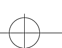
磁性高分子复合物既具有比表面积大、超顺磁性和优良的磁分离等特性, 又具有高分子材料容易改性的特点。通过表面改性, 在其表面可以生成多种活性功能基团, 如-OH、-COOH、-CHO 和-SH 等[1, 2], 使其广泛应用于酶的固定化、细胞和蛋白质分离、药物传输、废水处理、催化剂、电磁屏蔽等领域[3, 4, 5]。

* 国家自然科学基金51403091, 甘肃省自然科学基金1310RJZA081, 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室开放基金SKL1315资助项目。

2015年12月5日收到初稿; 2016年3月24日收到修改稿。

本文联系人: 马应霞

DOI: 10.11901/1005.3093.2015.184



磁性高分子复合物的制备方法, 主要有分散聚合法、悬浮聚合法、微乳液法、Ugelstad的两步溶胀法、溶剂蒸发法等[6]。这些方法的共同问题是合成的磁性高分子复合物的饱和磁化强度较低, 在低磁场条件下不容易分离, 且复合物表面活性基团少。为了获得表面带有较多活性基团的磁性高分子复合物, 人们通常采用的制备方法主要有两种。一种是先对制备的磁性纳米Fe_3O_4粒子进行表面修饰, 然后使用分散剂将其制备成Fe_3O_4磁流体, 再加入高分子单体进行原位复合; 另一种方法是, 先分别制备高分子聚合物和纳米Fe_3O_4粒子并进行复合, 再对磁性高分子复合物进行表面改性使其带有活性功能基团。朱雯等[7]采用共沉淀法制备Fe_3O_4纳米粒子, 然后用硅烷偶联剂对其表面进行改性得到分散性良好的纳米Fe_3O_4磁流体, 再以苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯为单体用无皂乳液聚合法制备出羧基聚苯乙烯磁性微球。刘祖黎等[8]用部分还原法制备Fe_3O_4纳米粒子, 使用十二烷基磺酸钠对其改性制备磁流体, 以苯乙烯和甲基丙烯酸为单体用微乳液法制备出表面含羧基的磁性P(St-MAA)微球。磁性微球的饱和磁化强度小于1.5 emu/g。Liu等[9]用共沉淀法制备超顺磁性Fe_3O_4纳米粒子, 与海藻酸钠(SA)和壳聚糖(CS)依次进行自组装制备磁性Fe_3O_4@SA和Fe_3O_4@SA/CS, 最后使用含有醛基的修饰剂对Fe_3O_4@SA/CS进行改性制备出表面带醛基的Fe_3O_4@SA/C/P纳米粒子。Wang等[10]先分别制备了壳聚糖(CS)和Fe_3O_4纳米粒子, 再用KH-550对Fe_3O_4纳米粒子进行改性得到带-NH_2的Fe_3O_4-NH_2, 然后用戊二醛对Fe_3O_4-NH_2进行活化得到Fe_3O_4-GA。最后用NaOH调节CS溶液的pH, 加入活化后的Fe_3O_4-GA, 用自组装技术制备出Fe_3O_4/CS微米球。李孝红等[11]以聚乙二醇改性的Fe_3O_4粉末为磁核, 苯乙烯-甲基丙烯酸羟乙酯共聚物为高分子壳层, 用分散聚合法合成了带羟基的磁性复合高分子微球。磁性复合微球中磁粉的质量分数为0.5%-2.5%。Liu等[12]用油酸对四氧化三铁纳米粒子进行改性, 以十二烷基硫酸钠作为分散剂将油酸改性的四氧化三铁纳米粒子分散在水中形成微乳液, 然后与单体苯乙烯和丙烯酸混合通过微乳液聚合制备出表面带有羧基的磁性P(St-AA)/Fe_3O_4微球。

本文采用原位复合技术, 即以苯乙烯(St)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)为单体, 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为分散剂, 过氧化苯甲酰(BPO)为引发剂, 用分散聚合法制备的单分散P(St-*co*-MMA)微球为载体, 以$FeCl_3\cdot 6H_2O$和$FeSO_4\cdot 7H_2O$为前驱体, NaOH为沉淀剂, 用反相共沉淀法制备磁性Fe_3O_4/P(St-*co*-MMA)微纳米复合物。

1 实验方法

实验原料: $FeCl_3\cdot 6H_2O$、$FeSO_4\cdot 7H_2O$、NaOH、无水乙醇、聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)、苯乙烯(St)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、过氧化苯甲酰(BPO)。所有试剂均为分析纯, 苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯使用前需进行减压蒸馏, 过氧化苯甲酰经重结晶后使用, 蒸馏水(dH_2O)为自制的二次蒸馏水。

以苯乙烯(St)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)为单体, 聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)为分散剂, 过氧化苯甲酰(BPO)为引发剂, 乙醇/水的混合溶液为溶剂, 用分散聚合法制备聚苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物微球(P(St-*co*-MMA)。具体步骤如下: 将1.25 g PVP溶于100 mL 3:1(V/V)乙醇/水的混合溶剂中, 加入装有冷凝管、温度计、搅拌器和氮气导气管的四口烧瓶中, 升温至75℃。通N_2气0.5 h后缓慢加入溶有0.045 g BPO的3 g St和7 g MMA的混合单体, 在搅拌和N_2保护下条件恒温反应24 h后得到白色乳液样品。将乳液样品用转速为6000 r/min-7000 r/min的离心机分离以除去上层清液, 再用乙醇/水混合溶剂反复洗涤数次, 离心分离后60℃真空干燥, 得到P(St-*co*-MMA)聚合物微球样品。制备过程如图1所示。

用反相共沉淀法和原位复合技术制备Fe_3O_4/P(St-*co*-MMA)微纳米复合物, 具体操作如下: 先将1.0812 g $FeCl_3\cdot 6H_2O$和0.56 g $FeSO_4\cdot 7H_2O$溶于60 mL 1:1 (V/V) 水/乙醇混合溶液中, 然后将其加入恒压漏斗中。再将1.0 g P(St-*co*-MMA)共聚物微球分散在40 mL 0.5 mol/L的NaOH溶液中超声处理30 min, 加入装有机械搅拌、冷凝管、氮气导管和恒压漏斗的四口圆底烧瓶中, 将系统升温至80℃。通氮气30 min以除空气。在氮气气氛保护下用恒压漏斗向三口烧瓶中滴加溶有$FeCl_3\cdot 6H_2O$和$FeSO_4\cdot 7H_2O$的水/乙醇混合溶液, 然后恒温反应10 min, 降温至50℃继续反应30 min。整个反应都在氮气气氛保护下进行。将产物用蒸馏水洗涤至中性, 再用乙醇洗2-3次, 在40℃真空干燥24 h后得到Fe_3O_4/P(St-*co*-MMA)微纳米复合物。

用Quanta 450型场发射扫描电子显微镜和TECNAI G2 F30型透射电子显微镜观察样品的微观结构和形貌; 利用Nexus 870型傅里叶红外光谱仪分析样品中的官能团结构; 使用Mastesizer 2000型激光粒度分析仪测定样品粒径的分布情况; 用D/

MAX 2400 型 X 射线粉末衍射仪分析样品的物相; 用 Lake Shore 7304 型振动样品磁强计(美国 Lake Shore 公司)测量样品的磁性能; 用 Micromeritics ASAP 2010 型物理吸附仪测试样品的BET比表面积和孔径分布。

2 结果和讨论

2.1 P(St-*co*-MMA)和Fe_3O_4/P(St-*co*-MMA)的SEM、TEM和粒度分布分析

图2a给出了P(St-*co*-MMA)共聚物样品的SEM照片。可以看出, 所制备的P(St-*co*-MMA)共聚物呈微米级的球状体, 大小均一、表面光滑, 边缘有少许结构缺陷。图2b给出了用激光粒度分析仪测定的P(St-*co*-MMA)共聚物样品的粒度分布图, 图中只出现了一个对称性很好的单峰, 进一步表明所制备的P(St-*co*-MMA)共聚物微球具有单分散性。

Fe_3O_4/P(St-*co*-MMA)样品的SEM照片如图2c所示, 可见聚集在一起的许多纳米级的Fe_3O_4小颗粒负载在P(St-*co*-MMA)微球的表面。从Fe_3O_4/P(St-*co*-MMA)样品的TEM照片(图2d)可进一步佐证这一结论。从图2d可更加清晰地看出, Fe_3O_4/P(St-*co*-MMA)的确是由纳米级的Fe_3O_4小颗粒和微米级的P

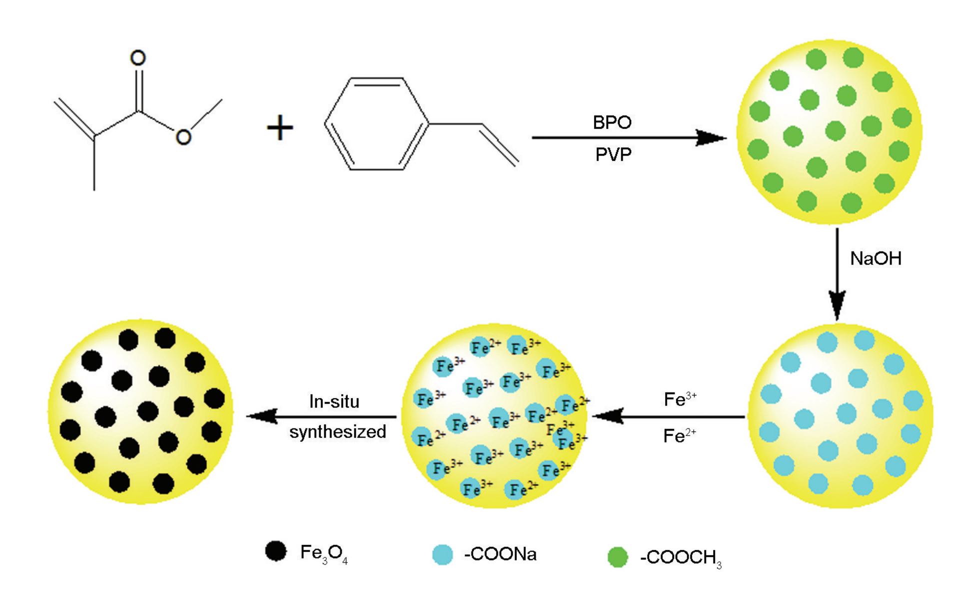


图1 Fe_3O_4/P(St-*co*-MMA)制备示意图

Fig.1 Scheme for the preparation of Fe_3O_4/P(St-*co*-MMA)

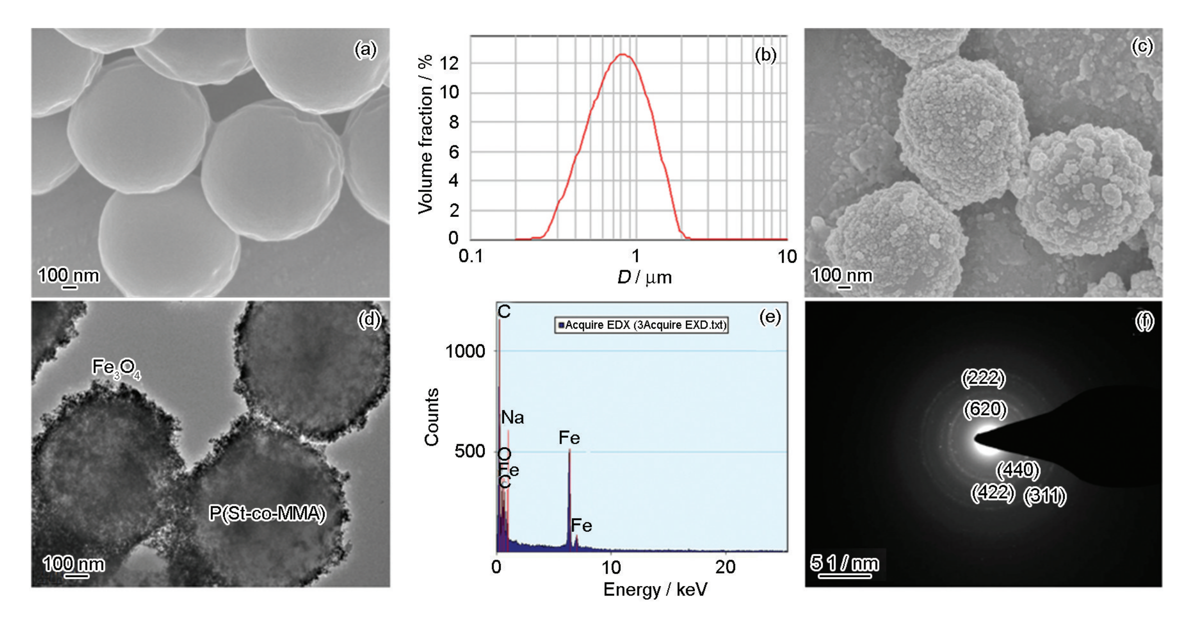
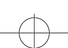


图2 P(St-*co*-MMA)的SEM照片、粒度分布图和Fe_3O_4/P(St-*co*-MMA的SEM照片、TEM照片、EDX图谱以及选区电子衍射

Fig.2 SEM image (a), particle size distribution (b) of P(St-*co*-MMA) and SEM image (c), TEM image (d), EDX spectra (e) and SAED pattern (f) of Fe_3O_4/P(St-*co*-MMA)



(St-*co*-MMA)构成, 而且纳米级的Fe_3O_4小颗粒成功地负载在了P(St-*co*-MMA)微球的表面。用透射电镜附带的能量分散光谱仪(EDX)表征Fe_3O_4/P(St-*co*-MMA)样品中所含有的元素, 如图2e所示。图中显示的C元素归属于样品中P(St-*co*-MMA)微球含有的C元素, O元素归因于样品中P(St-*co*-MMA)微球和Fe_3O_4纳米颗粒含有的O元素, Fe元素来自于样品中Fe_3O_4纳米颗粒, Na元素源于聚合物微球P(St-*co*-MMA)在NaOH体系中发生水解生成了含有COO-Na的亲水性功能基团。而图中所显示的Cu元素来自于支撑样品测试所用的铜网。Fe_3O_4/P(St-*co*-MMA)样品的选区电子衍射(SAED)图谱(图2f)显示有许多同心衍射环, 表明样品中含有多晶。衍射环的半径从小到大所对应的晶面间距依次为1.32、1.48、1.71、2.42和2.51Å, 这分别对应于反尖晶石结构Fe_3O_4的(6 2 0)、(4 4 0)、(4 2 2)、(2 2 2)和(3 1 1)晶面, 说明样品中含有反尖晶石结构的Fe_3O_4。除了有来自Fe_3O_4多晶衍射环, 还有很强的来自于非晶体P(St-*co*-MMA)的晕环。以上分析说明, 本文成功地制备出表面含有-COONa亲水性功能基团的Fe_3O_4/P(St-*co*-MMA)微纳米复合物。

2.2 Fe_3O_4/P(St-*co*-MMA)的结构

Fe_3O_4/P(St-*co*-MMA)的FTIR图, 如图3所示。其中1459 cm^{-1}处的吸收峰为苯环的骨架振动峰, 2956 cm^{-1}处的峰归因于苯环的不饱和C-H键伸缩振动, 773 cm^{-1}和712 cm^{-1}处的吸收峰是苯环上的单取代吸收峰, 表明复合物中有单取代的苯环。2995 cm^{-1}处的吸收峰对应于甲基丙烯酸甲酯的-CH_2、-CH_3伸缩振动吸收峰, 1735 cm^{-1}处非常强烈而尖锐的吸收峰和3437 cm^{-1}处宽的吸收峰归因于复合物中存在的-COONa。1193 cm^{-1}和1130 cm^{-1}处的峰归属于甲基丙烯酸甲酯的C-O键伸缩振动。845 cm^{-1}处的弱峰源于样品中残留的PVP环氧键的伸缩振动所致。在578 cm^{-1}处出现的吸收峰归属于Fe-O的弯曲振动吸收峰。上述这些特征峰的存在更进一步地证明, 本文成功地制备出表面含有-COONa的Fe_3O_4/P(St-co-MMA)微纳米复合物。

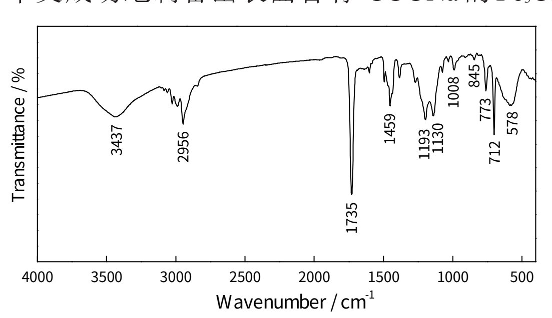


图3 Fe_3O_4/P(St-*co*-MMA)的FTIR图谱

Fig.3 FTIR spectra of Fe_3O_4/P(St-*co*-MMA)

2.3 Fe_3O_4/P(St-*co*-MMA)的XRD分析

图4给出了所合成的Fe_3O_4/P(St-*co*-MMA)微纳米复合物样品的XRD谱图。可以看出, 在2θ= 18.2°, 30.3°, 35.6°, 43.3°, 53.7°, 57.5°, 62.9°, 71.5°和74.4°处出现了明显的衍射峰。与标准粉末衍射卡片JCPDS(PDF#75-0033)对照, 这些衍射峰分别对应Fe_3O_4相的 (1 1 1), (2 2 0), (3 1 1), (4 0 0), (4 2 2), (5 1 1), (4 4 0), (6 2 0)和(5 3 3) 晶面, 证明合成的Fe_3O_4/P(St-*co*-MMA)微纳米复合物中铁的氧化物为反尖晶石结构的Fe_3O_4纳米颗粒。这一结果与样品SAED的分析结果一致。

2.4 Fe_3O_4/P(St-*co*-MMA)的BET

Fe_3O_4/P(St-*co*-MMA) 微纳米复合物样品的N_2吸附/解吸等温线, 如图5所示。样品的曲线符合Ⅳ型等温线, 表明Fe_3O_4/P(St-*co*-MMA)微纳米复合物样品中存在介孔。同时, 样品的滞后回线出现在相对压力P/P_0为0.7处, 进一步表明纳米复合物中存在介孔。计算结果表明, Fe_3O_4/P(St-*co*-MMA)的比表面

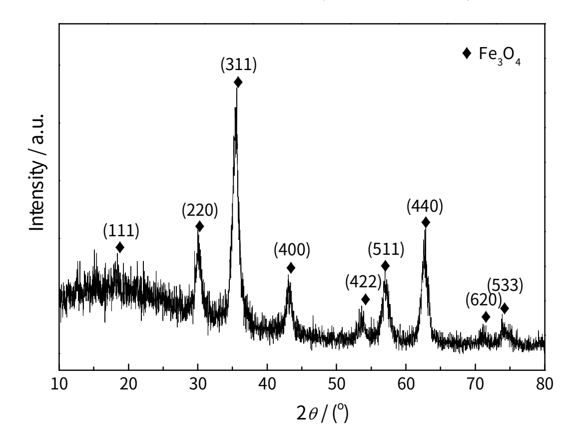


图4 Fe_3O_4/P(St-*co*-MMA)的XRD谱图

Fig.4 XRD patterns of Fe_3O_4/P(St-*co*-MMA)

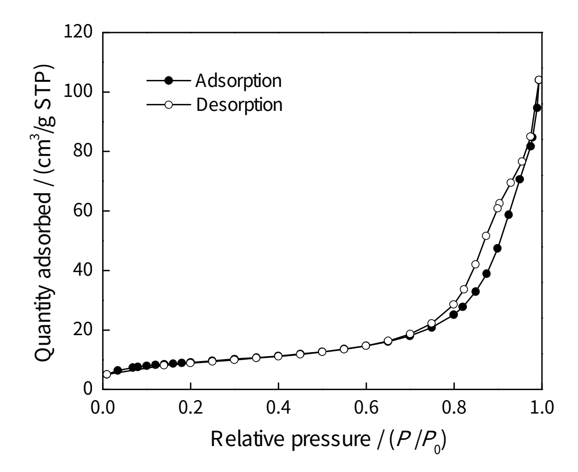


图5 Fe_3O_4/P(St-*co*-MMA)的氮吸附/解吸等温线

Fig.5 N_2 adsorption/desorption isotherm of Fe_3O_4/P(St-*co*-MMA)

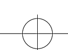


表 1 P(St-*co*-MMA)和 Fe_3O_4/P(St-*co*-MMA)的物理性能

Table 1 Physical properties of P(St-*co*-MMA) and Fe_3O_4/P(St-*co*-MMA)

Sample	BET (m^2/g)	Average pore width (nm)	Volume of pores (cm^3/g)	Ms (emu/g)
Fe_3O_4/P(St-co-MMA)	32.82	15.41	0.15953	25.61
P(St-co-MMA)	4.69	7.41	0.00868	——

积、孔径和孔体积分别为 32.82 m^2/g, 15.41 nm 和 0.15953 cm^3/g, 均远远大于纯的 P(St-*co*-MMA)共聚物微球, 如表 1 所示。从扫描电镜照片和透射电镜照片可以清晰地观察到, 在 Fe_3O_4/P(St-*co*-MMA) 样品中微米级的 P(St-*co*-MMA)表面负载了纳米级的 Fe_3O_4。Fe_3O_4 纳米颗粒的纳米效应, 使其负载在 P(St-*co*-MMA) 表面后可以明显提高比表面积。同时, P(St-*co*-MMA)的表面光滑致密, 负载在其表面的 Fe_3O_4 纳米颗粒之间存在空隙, 使 Fe_3O_4/P(St-*co*-MMA)样品的孔径和孔体积比 P(St-*co*-MMA)有所提高。

根据国际理论和应用化学联合会(IUPAC)对孔径的定义[13], Fe_3O_4/P(St-*co*-MMA)和 P(St-*co*-MMA)均为介孔材料。Fe_3O_4/P(St-*co*-MMA)具有如此大的孔径和 BET 比表面积, 可为大分子提供较大的运输路径和空间, 有利于大分子的负载。同时, Fe_3O_4/P(St-*co*-MMA)微纳米复合物表面还带有亲水性的-COONa 功能基团, 可作为酶的固定化和催化剂固定的载体。

2.5 Fe_3O_4/P(St-*co*-MMA)的磁性

图 6 给出了 Fe_3O_4/P(St-*co*-MMA) 微纳米复合物样品的磁滞回线。从图 6 可见, 样品磁滞回线呈 S 型, 经过原点, 表明样品具有超顺磁性, 饱和磁化强度为 25.61 emu/g(表 1), 剩余磁化强度和矫顽力为零。图 6 中左上角插入的图片, 是 Fe_3O_4/P(St-*co*-MMA) 微纳米复合物样品分散在乙醇中(图 6a)和放置在外部磁场下的磁响应(图 6b)数码照片。可以看出, 在外加磁场条件下 Fe_3O_4/P(St-*co*-MMA) 微纳米复合物样品被迅速吸附在了有磁场一侧的瓶壁上, 表明所制备的 Fe_3O_4/P(St-*co*-MMA)微纳米复合物具有磁响应性, 可以满足固液相磁分离的要求。

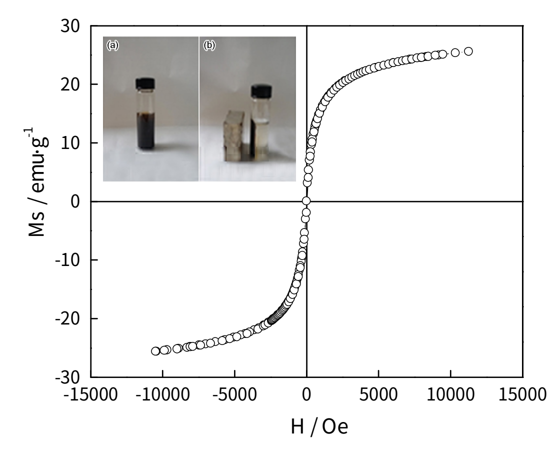


图 6 Fe_3O_4/P(St-*co*-MMA)的磁滞回线, 插图为 Fe_3O_4/P(St-*co*-MMA)分散在乙醇中(a)和放置在外部磁场下的磁响应(b)数码照片)

Fig.6 Magnetization curve of Fe_3O_4/P(St-*co*-MMA), the insets show the photograph of Fe_3O_4/P (St-*co*-MMA) dispersion in ethanol (a) and their magnetic response placed in external magnetic field (b)

3 结　论

1. 用反相共沉淀法可制备表面含有-COONa 亲水性功能基团的 Fe_3O_4/P(St-*co*-MMA)微纳米原位复合物, 其比表面积、平均孔径和孔体积分别为 32.82 m^2/g, 15.41 nm 和 0.15953 cm^3/g。如此大的孔径和比表面积可为大分子提供较大的运输路径和空间。

2. Fe_3O_4/P(St-*co*-MMA)微纳米复合物具有超顺磁性, 饱和磁化强度为 25.61 emu/g, 能够满足固液相磁分离的要求。

参 考 文 献

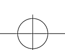
1 CHE Jinjing, Preparation and application of magnetic polymer microspheres, Master's Thesis, Tianjin University (2005)
(车津晶, 磁性聚合物微球的制备及其应用, 硕士学位论文, 天津大学(2005))

2 Qi Honglan, The preparation methods and research progress of magnetic particles, Chemistry of Life, **22**(6), 586(2002)
(漆红兰, 磁性微粒的制备方法和研究进展, 生命的化学, **22**(6), 586(2002))

3 Wang Hua, Wang Ruoxi, Wang Lei, Tian Xingyou, Preparation of multi-core/single-shell OA-Fe_3O_4/PANI bifunctional nanoparticles via miniemulsion polymerization, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, **384**, 624(2011)

4 Tai Yulei, Wang Li, Gao Jingmin, Amer Wael A, Ding Wenbing, Yu Haojie, Synthesis of Fe_3O_4@poly (methylmethacrylate-co-divinylbenzene) magnetic porous microspheres and their application in the separation of phenol from aqueous solutions, Journal of Colloid and Interface Science, **360**, 731(2011)

5 LU Cuiping, MA Yingxia, WANG Rujuan, CHEN Ying, DU XueYan, Preparation and Characterization of Magnetic PS-DEA, Chemical Journal of Chinese Universities, **35**(4), 8589(2014)



(路翠萍, 马应霞, 王茹娟, 陈 颖, 杜雪岩, 磁性PS-DEA的制备与表征, 高等学校化学学报, **35**(4), 8589(2014))

6 Sun Ying, Wang Biao, Wang Huaping, Jiang Jianming, Controllable preparation of magnetic polymer microspheres with different morphologies by miniemulsion polymerization, Journal of Colloid and Interface Science, **308**(2), 332(2007)

7 ZHU Wen, SUN Haiping, ZHANG Ming, WU Zhonglian, Preparation and properties of surface-modified polystyrene magnetic microspheres, Journal of Magnetic Materials and Devices, **44**(1), 40(2012)
(朱 雯, 孙海平, 张 明, 吴忠联, 表面改性聚苯乙烯磁性微球的制备与性能, 磁性材料及器件, **44**(1), 40(2012)

8 LIU Zuli YANG Xiongbo, Study of preparation of magnetic P(St-MAA) microsphere and its characterization Journal of Huazhong University of Science and Technology (Nature Science Edition), **34**(6), 46(2006)
(刘祖黎, 杨雄波, 聚苯乙烯/甲基丙烯酸磁性微球的制备与表征 华中科技大学学报(自然科学版), **34**(6), 46(2006))

9 Liu Xiao, Chen Xia, Li Yanfeng, Wang Xinyu, Peng Xiaomeng, Zhu Weiwei, Preparation of superparamagnetic Fe_3O_4@Alginate/Chitosan nanospheres for candida rugosa lipase immobilization and utilization of layer-by-layer assembly to enhance the stability ofi Immobilized lipase, ACS Applied Materials and Interfaces, **4**, 5169(2012)

10 Wang Jianzhi, Zhao Guanghui, Li Yanfeng, Liu Xiao, Hou Pingping, Reversible immobilization of glucoamylase onto magnetic chitosan nanocarriers, Applied Microbiology and Biotechnology, 97(2), 681(2013)

11 LI Xiaohong, DING Xiaobin, SUN Zonghua, Synthesis and characterization of magnetic polymer microspheres having surface hydroxyl groups, Journal of Functional Polymers, **8**(1), 73(1995)
(李孝红, 丁小斌, 孙宗华, 含羟基磁性高分子微球的合成及表征, 功能高分子报, **8**(1), 73(1995))

12 Liu X Y, Zheng S W, Hong R Y, Wang Y Q, Feng W G, Preparation of magnetic poly(styrene-co-acrylic acid) microspheres with adsorption of protein, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **443**, 425(2014)

13 Sing KS W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, Pure and applied chemistry, **57**(4), 603(1985)

